

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249976

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁸

B 3 2 B 7/02

27/34

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

27/34

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-57706

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月12日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 山口 茂樹

兵庫県姫路市白浜町甲841番地の3

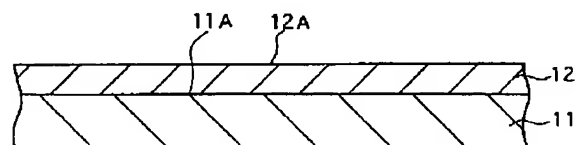
(74) 代理人 弁理士 木下 實三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 包装材料

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア性能が高く、実用時にそのガスバリア性能が低下しにくく、かつ接着強度の大きな無機酸化物膜を有する包装材料を提供する。

【解決手段】 包装材料14は、ポリアミド系フィルム11の表面にプラズマCVD法により形成された、ケイ素、酸素及び炭素を主成分とする無機酸化物膜12を有する。この無機酸化物膜12中の炭素の元素組成比は、2～35wt %である。ポリアミド系フィルム11の無機酸化物膜12の被着される表面11Aは、その濡れ性が42～56mN/m²である。また、無機酸化物膜12の表面12Aは、その濡れ性が45～70mN/m²である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系フィルムと、プラズマCVD法により形成された、ケイ素、酸素及び炭素を主成分とする無機酸化物膜とを有することを特徴とする包装材料。

【請求項2】 請求項1に記載の包装材料において、前記無機酸化物膜中の炭素の元素組成比が2～35wt%であることを特徴とする包装材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の包装材料において、前記ポリアミド系フィルムの前記無機酸化物膜の被着される表面は、その濡れ性が42～56mN/m²であることを特徴とする包装材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の包装材料において、

前記無機酸化物膜の表面は、その濡れ性が45～70mN/m²であることを特徴とする包装材料。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の包装材料を積層構造中の少なくとも1層として含むことを特徴とする包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、包装材料に関し、食品、工業用部品等の高いガスバリア性と強度が要求される物品の包装材料として使用できる。具体的包装材としては、例えばバッグインボックス(BIB)、スタンディングパウチ、レトルト用包装材、容器蓋、ビロー袋、ガゼット袋、3方袋、4方袋、等である。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】近年、無機酸化物膜が被着されたプラスチックフィルムよりなる包装材料が、その高いガスバリア性、無公害性、利便性、コストダウン等の見地から幅広く使用されるようになってきている。従来のフィルム材料は、通常、ポリエステル系樹脂である。また、無機酸化物膜の被着は、真空蒸着で行っている。しかし、ポリエステル系樹脂フィルムは、強度的に不十分なところもあり、液体等の重量物の包装材料としては、耐ピンホール性、等包装材料として要求される性能に問題があるため、代わりに強度的に優れたナイロン6等のポリアミド系フィルムの使用が提案されている。

【0003】一方、ポリアミド系樹脂フィルムとすることにより、強度面の改善は図れるが、このフィルムへの無機酸化物膜の被着を真空蒸着で行った場合、無機酸化物膜とフィルムとの接着強度が弱い場合、無機酸化物膜の剥離が生じることもあった。しかも、ポリアミド系樹脂フィルム自体は、吸湿による寸法変化が比較的大きいため、フィルムが吸湿した場合には、余計無機酸化物膜の剥離が生じ易く、包装材料としての耐久性に大きな問題があった。

【0004】そこで、本発明は、ガスバリア性が高く、かつ接着強度の大きな無機酸化物膜を有する包装材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1発明に係る包装材料は、ポリアミド系フィルムと、プラズマCVD法により形成された、ケイ素、酸素及び炭素を主成分とする無機酸化物膜とを有することを特徴とする。

【0006】前記ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、芳香族ナイロン(例えばMXD6)等を使用できる。これらの単体、両者の共重合体、又はこれらの単体と共重合体との混合物としてもよい。前記プラズマCVD法は、反応ガスに高周波電界を印可し、その電気的エネルギーを利用してガスを活性化し、低温プラズマ条件下で薄膜を形成する技術である。

【0007】本発明においては、反応ガス原料としてSi-O-C結合を有する有機シラン系化合物である、例えば1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラゼン、等を使用できる。

【0008】このプラズマCVDによって、ケイ素(Si)、酸素(O)及び炭素(C)の3種の元素が互いに共有結合することにより生成した無機酸化物膜がポリアミド系フィルムの表面に被着する。本発明においては、包装材料中にポリアミド系フィルムと無機酸化物膜が含まれていればよく、フィルムが前記ポリアミド系フィルムを有する多層構造であってもよい。本発明によって形成された無機酸化物膜は、透明性に優れ、2cc/m³/24hr以下の酸素透過度を有するものである。

【0009】本発明の第2発明に係る包装材料は、第1発明において、前記無機酸化物膜中の炭素の元素組成比が2～35wt%であることを特徴とする。

【0010】前記炭素の組成比が2wt%未満の場合には、フィルムが吸湿した際の寸法変化、実使用時の機械的ストレスによりガスバリア性の著しい低下が見られる。一方、35wt%を超えると、無機酸化物膜の黄変が激しくなって透明性が損なわれと同時にフィルムのガスバリア性も低下する。好ましくは、炭素の組成比を10～30wt%とする。この炭素の元素組成比は、プラズマCVD装置に供給する原料ガスの混合比を変えることにより調整できる。

【0011】本発明の第3発明に係る包装材料は、第1又は第2発明において、前記ポリアミド系フィルムの前記無機酸化物膜の被着される表面は、その濡れ性が42～56mN/m²であることを特徴とする。

【0012】前記ポリアミド系フィルム表面の濡れ性が42mN/m²未満の場合には、無機酸化物膜のポリアミド系フィルム表面への密着性が低下して、耐久性が劣るようになり、実使用状況下で十分なガスバリア性が得られな

くなる。一方、56mN/m²を超えると、高温条件下での無機酸化物膜の剥離が起こり易くなって、ガスバリア性能が低下する。好ましくは、濡れ性を44~54mN/m²とする。前記ポリアミド系フィルム表面の濡れ性は、例えばコロナ処理、コーティング等でフィルム表面を処理することにより調整することができる。

【0013】本発明の第4発明に係る包装材料は、第1~第3発明のいずれかにおいて、前記無機酸化物膜の表面の濡れ性が45~70mN/m²であることを特徴とする。前記無機酸化物膜表面の濡れ性が45mN/m²未満の場合には、印刷、積層時のラミネートの際に充分な接着強度が得られず、包装材料としての実用性が低くなる。一方、70mN/m²を超えると、処理時に無機酸化物膜にクラック等の構造欠陥が生じてガスバリア性が著しく低下する。好ましくは、濡れ性を50~70mN/m²とする。表面の濡れ性は、酸素プラズマ処理等によって調整できる。

【0014】本発明の第5発明に係る包装材料は、第1~第4発明のいずれかの包装材料を積層構造中の少なくとも1層として含むことを特徴とする。

【0015】前記積層構造において、前記第1~第4発明のいずれかの包装材料よりなる層の無機酸化物膜上に積層されるフィルムは、無機酸化物膜の耐久性向上と、積層体の防湿性、耐熱性向上を目的とするものである。この積層されるフィルムとしては、ポリエステル系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、金属箔、等とすることができる。前記積層されるフィルムと無機酸化物膜との接着強度は、接着強度の点から4N/15mm以上が好ましく、より好ましくは7N/15mm以上である。

【0016】

【発明の実施の形態】図1、2を参照して本発明の一実施形態に係る包装材料をその製造方法と共に説明する。まず、図1に示すように、ポリアミド系フィルム11の一方の面11Aにコロナ処理を施してその表面の濡れ性を42~56mN/m²に調整する。

【0017】次に、このポリアミド系フィルム11をプラズマCVD装置内に入れ、反応ガス原料として有機シラン系化合物、酸素及び不活性ガスを供給しながらプラズマCVDによって、ケイ素(Si)、酸素(O)及び炭素(C)よりなる無機酸化物膜12をコロナ処理が施された面11Aに被着する。この無機酸化物膜12を形成する際、炭素の元素組成比が2~35wt%となるようにガス流量比を制御する。

【0018】次に、前記無機酸化物膜12に対して、酸素プラズマ処理によりその表面12Aの濡れ性を45~70mN/m²に調整する。次に、図2に示すように、前記ポリアミド系フィルム11の無機酸化物膜12の上に接着剤13を介してポリオレフィン系フィルム14を積層することにより本実施形態に係る包装材料15を作製する。このポリアミド系フィルム11とポリオレフィン系フィルム14との接着強度は、4N/15mm以上とする。

【0019】

【実施例】

【実施例1~3】上記実施形態において、ポリオレフィン系フィルムとポリアミド(PA)系フィルムの樹脂種を下記の通りとし、また無機酸化物膜中の炭素の含有量、ポリアミド系フィルム表面の濡れ性及び無機酸化物膜の表面濡れ性を表1の通りとして各実施例の包装材料を作製した。

ポリオレフィン系フィルム…L-LDPEフィルム(LS-711C、出光石油化学株式会社製、厚さ60μm)。

ポリアミド系フィルム…二軸延伸ナイロンナイロン6フィルム(ユニロンG-100、出光石油化学株式会社製、厚さ15μm)。

【0020】

【表1】

	C含有量	PAフィルムの表面濡れ性	無機酸化物膜の表面濡れ性
実施例1	23%	52mN/m ²	70mN/m ²
実施例2	23%	50mN/m ²	80mN/m ²
実施例3	14%	52mN/m ²	45mN/m ²

【0021】〔比較例1~8〕上記実施形態において、ポリオレフィン系フィルムとポリアミド系フィルムの樹脂種は実施例と同様にしたが、無機酸化物膜中の炭素の含有量、ポリアミド系フィルム表面の濡れ性及び無機酸化物膜の表面濡れ性を表2の通りとして各実施例の包装材料を作製した。前記無機酸化物膜中の炭素の元素組成比は、アルバックファイ社製XPS装置により測定した。前記表面濡れ性に関して、和光純薬株式会社製の表面濡れ指数標準試薬、又は接触角測定装置を使用して表面濡れ性を測定した。

【0022】

【表2】

	C含有量	PAフィルムの表面濡れ性	無機酸化物膜の表面濡れ性
比較例1	23%	42mN/m ²	70mN/m ²
比較例2	23%	59mN/m ²	70mN/m ²
比較例3	0%	52mN/m ²	70mN/m ²
比較例4	36%	52mN/m ²	65mN/m ²
比較例5	23%	52mN/m ²	36mN/m ²
比較例6	23%	52mN/m ²	72mN/m ²
比較例7	5%	52mN/m ²	70mN/m ²
比較例8	36%	52mN/m ²	32mN/m ²

【0023】〔特性の測定〕前記実施例1~3と比較例1、2の包装材料について、ポリアミド系フィルム表面の濡れ性を制御した結果を酸素透過度、無機酸化物膜の接着強度、包装材料伸長時(4%)の酸素透過度に関して測定した。また、これらの測定結果に基づいて総合評価も行った。これらを表3に示す。

【0024】前記酸素透過度は、MOCON社製OXTRAN-1000型測定器を使用し、23℃、0%RHの条件で測定した。前記無機酸化物膜の接着強度は、テープ剥離法で測定した。前記包装材料伸長時の酸素透過度は、引張り試験器を使用して100mm×200mmのフィルムを100mm/minの速度で4%引き伸ばした後、酸素透過度を測定した。総合評価の欄の評価基準は、下記の通りである。

	酸素透過度	包装材料伸長時の酸素透過度	無機酸化物膜の接着強度	総合評価
実施例1	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4N/15mm以上	○
実施例2	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4N/15mm以上	○
実施例3	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4N/15mm以上	○
比較例1	1.8cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	4N/15mm以上	△
比較例2	2.1cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	4N/15mm以下	×

【0026】表3より、実施例1～3の包装材料によれば、ポリアミド系フィルムとプラズマCVD法により形成された無機酸化物膜とを有し、無機酸化物膜中の炭素の元素組成比、及びポリアミド系フィルムの前記無機酸化物膜の被着される表面の濡れ性が本発明に係る所定範囲であるため、酸素透過度、無機酸化物膜の接着強度及び包装材料伸長時の酸素透過度がいずれも良好であることがわかる。一方、表3より、比較例1、2の包装材料によれば、実施例1、2と同様の組成を有しているが、ポリアミド系フィルムの前記無機酸化物膜の被着される表面の濡れ性が本発明に係る所定範囲を外れているため、酸素透過度と包装材料伸長時の酸素透過度に問題があった。

【0027】次に、前記実施例1～3と比較例3、4、7の包装材料について、無機酸化物膜の炭素の元素組成比を制御した結果を、黄色度、酸素透過度、包装材料伸長時（4%）の酸素透過度に関して測定した。また、これらの測定結果に基づいて総合評価も行った。これらを表4に示す。前記黄色度は、YI測定器で測定した。

【0028】

【表4】

	黄色度	酸素透過度	包装材料伸長時の酸素透過度	総合評価
実施例1	14	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
実施例2	12	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
実施例3	8	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
比較例3	1.5	0.8cc/m ² /24hr	4.6cc/m ² /24hr	×
比較例4	23	2.4cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	×
比較例7	5	0.4cc/m ² /24hr	1.1cc/m ² /24hr	×

*○…十分な性能を有しているため、実用に耐えられる。
△…特性に一部問題があるため、実用上の用途が限定される。
×…性能全般に問題があるため、実用化が困難である。

【0025】

【表3】

※【0029】表4より、実施例1～3の包装材料によれば、無機酸化物膜の炭素の元素組成比が本発明の範囲にあるため、黄色度について問題がなく、酸素透過度、包装材料伸長時の酸素透過度、及びポリアミド系フィルムとポリオレフィン系フィルムとの接着強度が良好であることがわかる。

【0030】一方、比較例3の包装材料によれば、無機酸化物膜中に炭素が含まれていないため、包装材料伸長時の寸法変化によりガスバリア性の著しい低下が見られた。また、比較例4の包装材料によれば、無機酸化物膜の炭素の元素組成比が本発明の範囲を上回っているため、黄変が激しく、透明性が損なわれていた。

【0031】次に、実施例1～3と比較例3、5、6、8の包装材料について、無機酸化物膜表面の濡れ性を制御した結果を、黄色度、酸素透過度、及びポリオレフィン(P0)系フィルムとの接着強度に関して測定した。また、これらの測定結果に基づいて総合評価も行った。これらを表5に示す。前記ポリオレフィン系フィルムとの接着強度は、15mm幅の試験片を90度剥離法で測定した。

【0032】

【表5】

	無機酸化物膜 の表面濡れ性	酸素透過度	POフィルムとの 接着強度	総合 評価
実施例1	70mN/m ²	0.8cc/m ² /24hr	5~12mN/15mm	○
実施例2	60mN/m ²	0.6cc/m ² /24hr	5~10mN/15mm	○
実施例3	45mN/m ²	0.6cc/m ² /24hr	4~7.5mN/15mm	○
比較例3	70mN/m ²	0.2cc/m ² /24hr	1~1.5mN/15mm	△
比較例5	38mN/m ²	0.8cc/m ² /24hr	0.5~3.5mN/15mm	×
比較例6	72mN/m ²	4.8cc/m ² /24hr	4~13mN/15mm	△
比較例8	32mN/m ²	2.2cc/m ² /24hr	0.5~2.5mN/15mm	×

【0033】表5より、実施例1~3の包装材料によれば、無機酸化物膜表面の濡れ性が本発明の範囲内にあるため、無機酸化物膜上に積層されたフィルムとの接着強度が良好であることがわかる。一方、比較例3、5、6、8の包装材料によれば、無機酸化物膜表面の濡れ性が本発明の範囲を下回っているため、無機酸化物膜とポリオレフィン系フィルムとの接着強度が不良である。

【0034】次に、前記実施形態に係る実施例2と、真空蒸着法を用いて作製した比較例9の包装材料について*

*耐歪性(ラミネート加工適性)を測定して比較した。この耐歪性は、包装材料の伸び率に対する酸素透過度に関して測定したものである。それらの結果を図3に示す。

【0035】実施例2はプラズマCVD法により形成された無機酸化物膜を有する包装材料、比較例9は真空蒸着により形成されたシリカ膜を有する包装材料である。その特性を表6に示す。

【0036】

【表6】

	PAフィルムの 表面濡れ性	無機酸化物の 接着強度	酸素透過度	包装材料伸長時の 酸素透過度
実施例2	58mN/m ²	4N/15mm以上	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr
比較例9	58mN/m ²	1N/15mm以下	0.8cc/m ² /24hr	5cc/m ² /24hr

【0037】表6より、本実施例2の包装材料は、プラズマCVD法により形成された無機酸化物膜を有しているため、比較例9の包装材料と比べて、包装材料の伸長によるガスバリア性能の変化が少ないことがわかる。

【0038】次に、実施例2と比較例9の包装材料について実用バリア性能(ラミネーション、製袋、充填、運搬時の外力に対するガスバリア性能の安定性)を測定して比較した。この実用バリア性能は、ゲルボ試験回数に対する酸素透過度に関して測定したものである。それらの結果を図4に示す。図4より、本実施例6の包装材料は、プラズマCVD法により形成された無機酸化物膜を有しているため、比較例9の包装材料と比べて、包装材料の伸長による実用バリア性能の変化が少ないことがわかる。

【0039】次に、実施例2と比較例9の包装材料を使用して作製した袋製品について、落盤衝撃試験を行った後の酸素透過度を測定した。その結果を図5に示す。この袋の製袋条件は下記の通りである。

接着剤：脂肪族ポリエステル系接着剤

袋形態：130×150mm(内寸110×110mm)、3方シール：シール幅10mm。

シール温度：130℃/130℃/140℃。

シール圧力：9.8N/cm。

内容物：水(120cc)。

【0040】図5より、本実施例2の包装材料よりなる※50

※袋製品は、本実施形態により形成された無機酸化物膜を有しているため、比較例9の包装材料よりなる袋製品と比べて、落盤衝撃試験後の酸素透過度の変化が少なく、優れた耐衝撃性を有していることがわかる。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、ガスバリア性能が高く、かつ実用時にそのガスバリア性能が低下しにくく、かつ接着強度の大きな無機酸化物膜を有する包装材料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る包装材料の断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る積層構造の包装材料の断面図である。

【図3】実施例2と比較例9の包装材料について、伸び率に対する酸素透過度を測定したグラフである。

【図4】実施例2と比較例9の包装材料について、ゲルボ試験回数に対する酸素透過度を測定したグラフである。

【図5】実施例2と比較例9の包装材料について、落盤衝撃回数に対する酸素透過度を測定したグラフである。

【符号の説明】

11 ポリアミド系フィルム

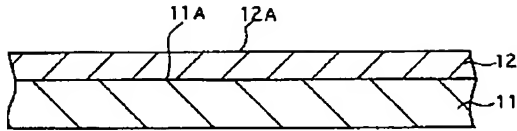
12 無機酸化物膜

13 接着剤

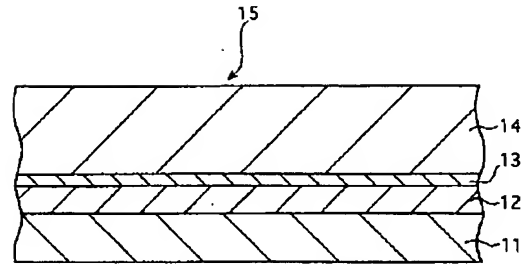
14 ポリオレフィン系フィルム

15 包装材料

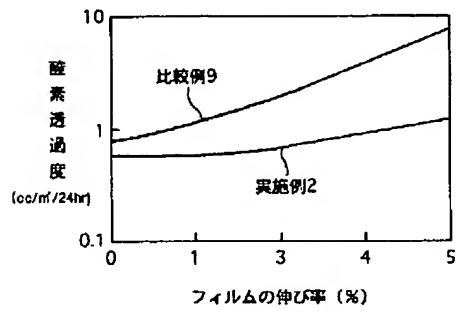
【図1】



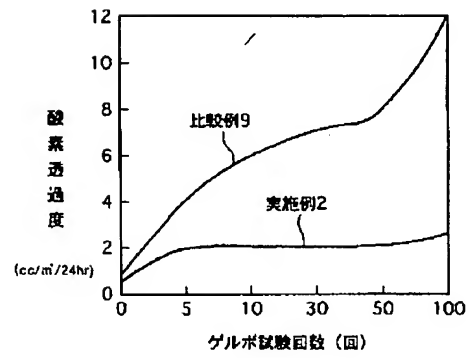
【図2】



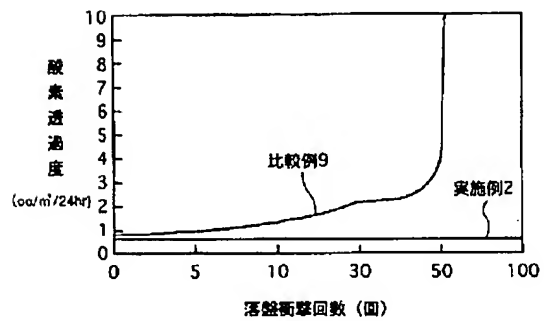
【図3】



【図4】



【図5】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249976

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

B32B 7/02
B32B 27/34

(21)Application number : 09-057706

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1997

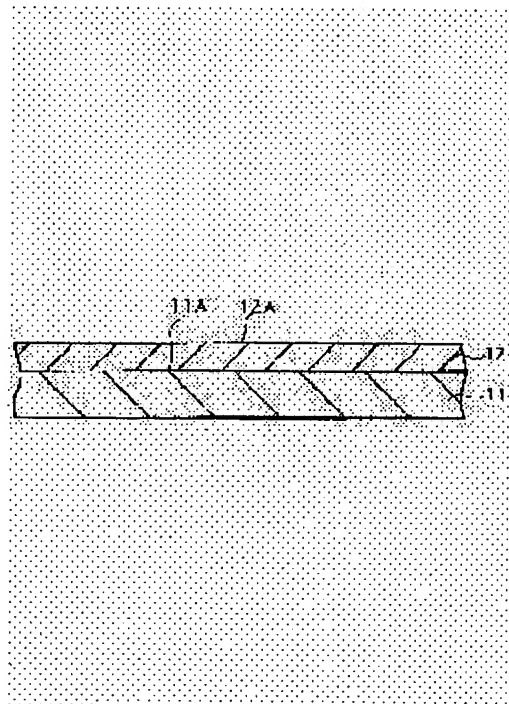
(72)Inventor : YAMAGUCHI SHIGEKI

(54) PACKAGING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To incorporate inorganic oxide film having large adhesive strength, scarcely lowering gas barrier performance at the time of practical use with high gas barrier performance.

SOLUTION: The packaging material 1 comprises an inorganic oxide film 12 containing silicon, oxygen and carbon as main components and formed by a plasma CVD method on a surface of a polyamide film 11. An element composition ratio of the carbon in the film 12 is 2 to 35wt.%. A surface 11 of the film 11 coated with the film 12 has its wettability of 42 to 56mN/m². And, a surface 12A of the film 12 has its wettability of 45 to 70mN/m².



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention can be used about wrapping as wrapping of the goods with which high gas barrier property and reinforcement, such as food and an industrial part, are demanded. As a concrete packing material, they are a bag in box (BIB), a standing pouch, the packing material for retorts, a container lid, a pyro bag, the la Gazette bag, a method bag of three, a method bag of four, etc., for example.

[0002]

Background Art and Problem(s) to be Solved by the Invention] In recent years, the wrapping which consists of plastic film on which the inorganic oxide film was put is broadly used increasingly from standpoints, such as the high gas barrier property, nonpolluting, convenience, and a cost cut. The conventional film material is usually polyester system resin. Moreover, vacuum deposition is performing covering of the inorganic oxide film. However, since a polyester system resin film also has a place inadequate in reinforcement and a problem is in the engine performance demanded as wrapping, such as pinhole-proof nature, as wrapping of heavy lifts, such as a liquid, use of polyamide system films, such as nylon 6 which was instead excellent in reinforcement, is proposed.

[0003] On the other hand, although the improvement of a side on the strength could be aimed at by considering as a polyamide system resin film, when the inorganic oxide film to this film was put with vacuum deposition, since the bond strength of the inorganic oxide film and a film was weak, exfoliation of the inorganic oxide film might arise. And since the polyamide system resin film itself had the comparatively large dimensional change by moisture absorption, when a film absorbed moisture, it was more easy to produce exfoliation of the inorganic oxide film, and the big problem was in the endurance as wrapping.

[0004] Then, it aims at offering the wrapping which has the inorganic oxide film with big bond strength highly [gas barrier property] as for this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The wrapping concerning the 1st invention of this invention is characterized by having a polyamide system film and the inorganic oxide film which uses as a principal component the silicon, oxygen, and carbon which were formed by the plasma-CVD method.

[0006] As said polyamide, nylon 6, Nylon 66, aromatic series nylon (for example, MXD6), etc. can be used. It is good also as mixture of these simple substances, both copolymers, or these simple substances and copolymers. Said plasma-CVD method is a technique which carries out the seal of approval of the RF electric field to reactant gas, activates gas using the electric energy, and forms a thin film on low-temperature plasma conditions.

[0007] In this invention, the 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane which is the organic silane system compound which has Si-O-C association as a reactant gas raw material, hexa methyl disiloxane, a tetraethoxy silane, a tetramethoxy silane, vinyltrimetoxysilane, hexamethyldisilazane, etc. can be used.

[0008] The inorganic oxide film generated by this plasma CVD when three sorts of elements, silicon

(Si), oxygen (O), and carbon (C), carried out covalent bond mutually covers the front face of a polyamide system film. In this invention, a film may be the multilayer structure which has said polyamide system film that a polyamide system film and the inorganic oxide film should just be contained in wrapping. The inorganic oxide film formed of this invention is excellent in transparency, and has the oxygen transmittance of 3/24 or less hr of 2 cc/m.

[0009] The wrapping concerning the 2nd invention of this invention is characterized by the elementary composition ratio of the carbon in said inorganic oxide film being 2 - 35wt% in the 1st invention.

[0010] When the presentation ratio of said carbon is less than [2wt%], the remarkable fall of gas barrier property is looked at by the dimensional change at the time of a film absorbing moisture, and the mechanical stress at the time of real use. On the other hand, if 35wt% is exceeded, yellowing of the inorganic oxide film will become intense, and transparency will be spoiled, simultaneously the gas barrier property of a film will also fall. Preferably, a carbonaceous presentation ratio is made into 10 - 30wt%. The elementary composition ratio of this carbon can be adjusted by changing the mixing ratio of the material gas supplied to plasma-CVD equipment.

[0011] The front face on which, as for the wrapping concerning the 3rd invention of this invention, said inorganic oxide film of said polyamide system film is put in the 1st or 2nd invention is characterized by the wettability being 42 - 56 mN/m².

[0012] When the wettability of said polyamide system film front face is less than two 42 mN/m, the adhesion to the polyamide system film front face of the inorganic oxide film falls, endurance comes to be inferior, and sufficient gas barrier property is no longer obtained under a real operating condition. On the other hand, if 56 mN/m² is exceeded, exfoliation of the inorganic oxide film under a high-humidity condition will become easy to take place, and gas barrier property ability will fall. Preferably, wettability is made into 44 - 54 mN/m². The wettability of said polyamide system film front face can be adjusted by processing a film front face by corona treatment, coating, etc.

[0013] The wrapping concerning the 4th invention of this invention is characterized by the wettability of the front face of said inorganic oxide film being 45 - 70 mN/m² in either the 1st - the 3rd invention.

When the wettability of said inorganic oxide film front face is less than two 45 mN/m, bond strength sufficient in the case of printing and the lamination at the time of a laminating is not obtained, but the practicality as wrapping becomes low. On the other hand, if 70 mN/m² is exceeded, at the time of processing, structure defects, such as a crack, will arise on the inorganic oxide film, and gas barrier property will fall remarkably. Preferably, wettability is made into 50 - 70 mN/m². Oxygen plasma treatment etc. can adjust surface wettability.

[0014] The wrapping concerning the 5th invention of this invention is characterized by including the wrapping of the 1st - the 4th invention either as at least one layer of a laminated structure.

[0015] In said laminated structure, the film by which a laminating is carried out on the inorganic oxide film of the layer which consists of wrapping of the 1st - the 4th invention either [said] aims at the improvement in endurance of the inorganic oxide film, and the dampproofing of a layered product and heat-resistant improvement. As this film by which a laminating is carried out, it can consider as a polyester system film, a polyolefine system film, a metallic foil, etc. The bond strength of said film and inorganic oxide film by which a laminating is carried out has desirable 4Ns / 15mm or more from the point of bond strength, and they are 7Ns / 15mm or more more preferably.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 and the wrapping which starts 1 operation gestalt of this invention with reference to 2 are explained with the manufacture approach. First, as shown in drawing 1, corona treatment is performed to one field 11A of the polyamide system film 11, and the wettability of the front face is adjusted to 42 - 56 mN/m².

[0017] Next, this polyamide system film 11 is put in in plasma-CVD equipment, and the inorganic oxide film 12 which consists of silicon (Si), oxygen (O), and carbon (C) is put on field 11A given to corona treatment by plasma CVD, supplying an organic silane system compound, oxygen, and inert gas as a reactant gas raw material. In case this inorganic oxide film 12 is formed, a gas stream quantitative ratio is controlled so that a carbonaceous elementary composition ratio becomes 2 - 35wt%.

[0018] Next, oxygen plasma treatment adjusts the wettability of the surface 12A to 45 - 70 mN/m² to said inorganic oxide film 12. Next, as shown in drawing 2, the wrapping 15 concerning this operation gestalt is produced by carrying out the laminating of the polyolefine system film 14 through adhesives 13 on the inorganic oxide film 12 of said polyamide system film 11. Bond strength of this polyamide system film 11 and the polyolefine system film 14 is set to 4Ns / 15mm or more.

[0019]

[Example]

[Examples 1-3] In the above-mentioned operation gestalt, the resin kind of a polyolefine system film and (Polyamide PA) system film was carried out as follows, and the wrapping of each example was produced for the wettability of the content of the carbon in the inorganic oxide film, and a polyamide system film front face, and the surface wettability of the inorganic oxide film as as Table 1.

Polyolefine system film -- L-LDPE film (60 micrometers in LS-711C, Idemitsu petrochemical incorporated company make, thickness).

Polyamide system film -- Biaxial-stretching nylon nylon 6 film (15 micrometers in YUNIRON G-100, Idemitsu petrochemical incorporated company make, thickness).

[0020]

[Table 1]

	C含有量	PAフィルムの 表面濡れ性	無機酸化物膜 の表面濡れ性
実施例 1	23%	52mN/m ²	70mN/m ²
実施例 2	23%	56mN/m ²	60mN/m ²
実施例 3	14%	52mN/m ²	45mN/m ²

[0021] [Examples 1-8 of a comparison] In the above-mentioned operation gestalt, although the resin kind of a polyolefine system film and a polyamide system film was made to be the same as that of an example, the wrapping of each example was produced for the wettability of the content of the carbon in the inorganic oxide film, and a polyamide system film front face, and the surface wettability of the inorganic oxide film as as Table 2. The elementary composition ratio of the carbon in said inorganic oxide film was measured with the XPS equipment made from ARUBAKKUFAL. Surface wettability was measured about said surface wettability using the surface **** characteristic standard reagent or contact angle measuring device by Wako Pure Chem, Inc.

[0022]

[Table 2]

	C含有量	PAフィルムの 表面濡れ性	無機酸化物膜 の表面濡れ性
比較例 1	23%	42mN/m ²	70mN/m ²
比較例 2	23%	59mN/m ²	70mN/m ²
比較例 3	0%	52mN/m ²	70mN/m ²
比較例 4	36%	52mN/m ²	65mN/m ²
比較例 5	23%	52mN/m ²	36mN/m ²
比較例 6	23%	52mN/m ²	72mN/m ²
比較例 7	5%	52mN/m ²	70mN/m ²
比較例 8	36%	52mN/m ²	32mN/m ²

[0023] [Measurement of a property] The result of having controlled the wettability of a polyamide system film front face was measured about oxygen transmittance, the bond strength of the inorganic oxide film, and the oxygen transmittance at the time (4%) of wrapping expanding about the wrapping of said examples 1-3 and examples 1 and 2 of a comparison. Moreover, comprehensive evaluation was also performed based on these measurement results. These are shown in Table 3.

[0024] Said oxygen transmittance used the OXTRAN-1000 mold measuring instrument made from MOCON, and measured it on condition that 23 degrees C and 0%RH. The bond strength of said inorganic oxide film was measured by the tape exfoliating method. The oxygen transmittance at the time of said wrapping expanding measured oxygen transmittance, after extending the 100mmx200mm film 4% at the rate of 100 mm/min using the tensile test machine. The valuation basis of the column of comprehensive evaluation is as follows.

O -- Since it has sufficient engine performance, it can be equal to practical use. ** -- Since a problem is in a property in part, a practical application is limited. x -- Since a problem is in the engine performance at large, utilization is difficult.

[0025]

[Table 3]

	酸素透過度	包装材料伸長時の酸素透過度	無機酸化物膜の接着強度	総合評価
実施例 1	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4 N/15mm以上	○
実施例 2	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4 N/15mm以上	○
実施例 3	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	4 N/15mm以上	○
比較例 1	1.8cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	4 N/15mm以上	△
比較例 2	2.1cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	4 N/15mm以下	×

[0026] According to the wrapping of examples 1-3, it has a polyamide system film and the inorganic oxide film formed by the plasma-CVD method, and since the wettability of the front face on which the elementary composition ratio of the carbon in the inorganic oxide film and said inorganic oxide film of a polyamide system film are put is the predetermined range concerning this invention, Table 3 shows that each oxygen transmittance, the bond strength of the inorganic oxide film, and the oxygen transmittance at the time of wrapping expanding are good. On the other hand, from Table 3, although it has the same presentation as examples 1 and 2, since the wettability of the front face on which said inorganic oxide film of a polyamide system film is put had separated from the predetermined range concerning this invention according to the wrapping of the examples 1 and 2 of a comparison, the problem was in oxygen transmittance and the oxygen transmittance at the time of wrapping expanding.

[0027] Next, the result of having controlled the elementary composition ratio of the carbon of the inorganic oxide film was measured whenever [yellow] about oxygen transmittance and the oxygen transmittance at the time (4%) of wrapping expanding about the wrapping of said examples 1-3 and examples 3, 4, and 7 of a comparison. Moreover, comprehensive evaluation was also performed based on these measurement results. These are shown in Table 4. Whenever [said yellow] was measured with YI measuring instrument.

[0028]

[Table 4]

	黄色度	酸素透過度	包装材料伸長時の酸素透過度	総合評価
実施例 1	14	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
実施例 2	12	0.8cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
実施例 3	8	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr	○
比較例 3	1.5	0.2cc/m ² /24hr	4.6cc/m ² /24hr	×
比較例 4	23	2.4cc/m ² /24hr	2.4cc/m ² /24hr	×
比較例 7	5	0.4cc/m ² /24hr	3.1cc/m ² /24hr	×

[0029] According to the wrapping of examples 1-3, since the elementary composition ratio of the carbon of the inorganic oxide film is within the limits of this invention, it is satisfactory about whenever

[yellow] and Table 4 shows that oxygen transmittance, the oxygen transmittance at the time of wrapping expanding, and the bond strength of a polyamide system film and a polyolefine system film are good.

[0030] On the other hand, according to the wrapping of the example 3 of a comparison, since carbon was not contained in the inorganic oxide film, the remarkable fall of gas barrier property was seen by the dimensional change at the time of wrapping expanding. Moreover, according to the wrapping of the example 4 of a comparison, since the elementary composition ratio of the carbon of the inorganic oxide film had exceeded the range of this invention, yellowing was intense and transparency was spoiled.

[0031] Next, the result of having controlled the wettability of an inorganic oxide film front face was measured whenever [yellow] about oxygen transmittance and bond strength with a polyolefine (P0) system film about the wrapping of examples 1-3 and the examples 3, 5, 6, and 8 of a comparison. Moreover, comprehensive evaluation was also performed based on these measurement results. These are shown in Table 5. The bond strength with said polyolefine system film measured the test piece of 15mm width of face by the exfoliating method 90 degrees.

[0032]

[Table 5]

	無機酸化物膜 の表面濡れ性	酸素透過度	P0フィルムとの 接着強度	総合 評価
実施例 1	70mN/m ²	0.8cc/m ² /24hr	5~12mN/15mm	○
実施例 2	60mN/m ²	0.6cc/m ² /24hr	5~10mN/15mm	○
実施例 3	45mN/m ²	0.6cc/m ² /24hr	4~7.5mN/15mm	○
比較例 3	70mN/m ²	0.2cc/m ² /24hr	7~13mN/15mm	△
比較例 5	36mN/m ²	0.8cc/m ² /24hr	0.5~3.5mN/15mm	×
比較例 6	72mN/m ²	4.8cc/m ² /24hr	4~13mN/15mm	△
比較例 8	32mN/m ²	2.2cc/m ² /24hr	0.5~2.5mN/15mm	×

[0033] According to the wrapping of examples 1-3, since the wettability of an inorganic oxide film front face is within the limits of this invention, Table 5 shows that bond strength with the film by which the laminating was carried out on the inorganic oxide film is good. On the other hand, since the wettability of an inorganic oxide film front face is less than the range of this invention according to the wrapping of the examples 3, 5, 6, and 8 of a comparison, the bond strength of the inorganic oxide film and a polyolefine system film is poor.

[0034] Next, strainability-proof (lamination fitness) was measured and compared about the wrapping of the example 2 concerning said operation gestalt, and the example 9 of a comparison produced using the vacuum deposition method. This strainability-proof is measured about the oxygen transmittance to the elongation percentage of wrapping. Those results are shown in drawing 3.

[0035] The wrapping which has the inorganic oxide film in which the example 2 was formed by the plasma-CVD method, and the example 9 of a comparison are wrapping which has the silica film formed by vacuum deposition. The property is shown in Table 6.

[0036]

[Table 6]

	PAフィルムの 表面濡れ性	無機酸化物の 接着強度	酸素透過度	包装材料伸長時 の酸素透過度
実施例 2	56mN/m ²	4N/15mm以上	0.6cc/m ² /24hr	0.8cc/m ² /24hr
比較例 9	56mN/m ²	1N/15mm以下	0.8cc/m ² /24hr	5cc/m ² /24hr

[0037] From Table 6, since the wrapping of this example 2 has the inorganic oxide film formed by the plasma-CVD method, it is understood that there is little change of the gas barrier property ability by expanding of wrapping compared with the wrapping of the example 9 of a comparison.

[0038] Next, practical use barrier property ability (stability of the gas barrier property ability to the external force at the time of a lamination, bag manufacture, restoration, and conveyance) was measured and compared about the wrapping of an example 2 and the example 9 of a comparison. This practical use barrier property ability measures about the oxygen transmittance to the count of a GERUBO trial. Those results are shown in drawing 4. From drawing 4, since the wrapping of this example 6 has the inorganic oxide film formed by the plasma-CVD method, it is understood that there is little change of the practical use barrier property ability by expanding of wrapping compared with the wrapping of the example 9 of a comparison.

[0039] Next, the oxygen transmittance after performing a cave-in impact test was measured about the bag product produced using the wrapping of an example 2 and the example 9 of a comparison. The result is shown in drawing 5. The bag manufacture conditions of this bag are as follows.
adhesives: -- aliphatic series polyester system adhesives bag gestalt: -- 130x150mm (inside dimension of 110x110mm), and method seal [of three]: seal width of face of 10mm.
Seal temperature: 130 degrees C / 130 degrees C / 140 degrees C.
Seal pressure: 9.8 N/cm.
Contents: Water (120 cc).

[0040] The bag product which consists of wrapping of this example 2 has little change of the oxygen transmittance after a cave-in impact test compared with the bag product which consists of wrapping of the example 9 of a comparison since it has the inorganic oxide film formed of this operation gestalt, and drawing 5 shows having the outstanding shock resistance.

[0041]

[Effect of the Invention] According to this invention, the wrapping in which it is high, and the gas barrier property ability cannot fall to easily at the time of practical use, and gas barrier property ability has the inorganic oxide film with big bond strength is obtained.

[Translation done.]